

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 787 730 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
06.08.1997 Patentblatt 1997/32

(51) Int Cl.⁶: C07D 487/04, C09B 57/00,
C08K 5/3415

(21) Anmeldenummer: 97810030.3

(22) Anmeldetag: 22.01.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(30) Priorität: 30.01.1996 CH 228/96

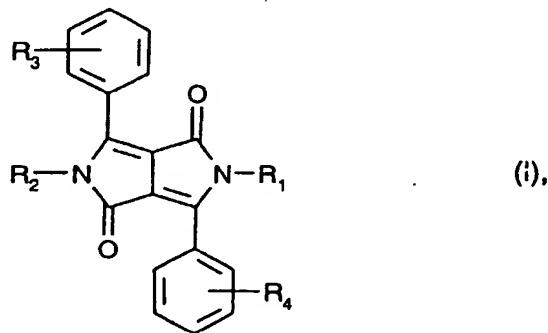
(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder:

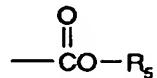
- Eldin, Sameer Hosam
1784 Courtepin (CH)
- Iqbal, Abul
1732 Arconciel (CH)
- Hao, Zhimin
1723 Marly (CH)
- Lamatsch, Bernd
1723 Marly (CH)

(54) Polymerisierbare Diketopyrrolopyrrole und damit hergestellte Polymere

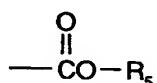
(57) 1,4-Diketopyrrolopyrrole der Formel



worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes C₆-C₂₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



bedeuten, worin R₅ C₄-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl ist,
R₃ eine zur Polyreaktion befähigte reaktive Gruppe ist und
R₄, wenn R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten, ununterbrochenes oder ein- oder mehrmals durch O oder S unterbrochenes, direkt oder über O oder S am Benzolring gebundenes C₆-C₂₄-Alkyl ist und
wenn R₁ und/oder R₂ C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes C₆-C₂₄-Alkyl oder eine Gruppe



EP 0 787 730 A1

sind, Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, CN, Phenyl oder gleich wie R₃ ist.

Die erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrole eignen sich zur Herstellung von farbigen Polymeren mit unerwartet interessanten Farbeffekten.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Diketopyrrolopyrrole mit zur Polyreaktion befähigten reaktiven Gruppen und damit hergestellte Polymere.

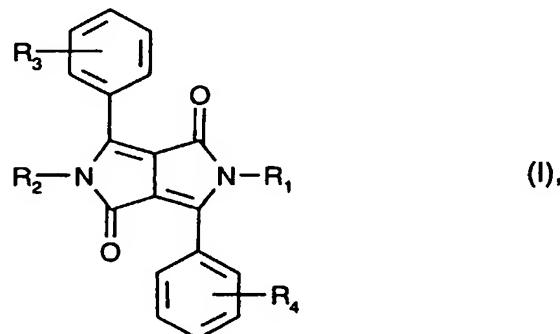
5 Die nunmehr auch in der Literatur, z.B. in Colour Index, als DPP-Pigmente bezeichneten und seit einigen Jahren bekannten und als wertvoll bewährten Diketopyrrolopyrrol-Pigmente sind u.a. in US-Patent 4 415 685 und US-Patent 4 579 949 beschrieben.

10 In EP-A 337 951 werden farbige Polymermikropartikel beschrieben, die durch Einpolymerisieren von zur Polymerisation befähigten reaktiven Gruppen enthaltenden Pigment-derivaten in verschiedenartigen Polymeren erhalten werden können. Es werden dabei Derivate der verschiedensten Pigmentklassen erwähnt, darunter auch DPP-Derivate, eines davon, ein an beiden Stickstoffatomen durch eine Ethylmethacrylatgruppe substituiertes 1,4-Diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c]pyrrol, spezifisch.

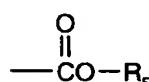
15 Es hat sich jedoch erwiesen, dass die Einpolymerisierung dieser Verbindung nicht zufriedenstellend erfolgt.

Es ist nun gefunden worden, dass durch Einführung spezieller Reaktivgruppen, doch DPP-Chromophore erhalten werden können, die überraschend leicht zu oder mit Polymeren umgesetzt werden können, sei es direkt durch Homo- oder Copolymerisation oder auch durch Aufpropfung auf bereits vorgebildeten Homo- oder Copolymeren.

20 Die vorliegende Erfindung betrifft demnach 1,4-Diketopyrrolopyrrole der Formel



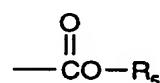
35 worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochene C₆-C₂₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



45 bedeuten, worin R₅ C₄-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl ist,
R₃ eine zur Polyreaktion befähigte reaktive Gruppe ist,

50 R₄, wenn R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten, ununterbrochenes oder ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochene, direkt oder über O oder S am Benzolring gebundenes C₆-C₂₄-Alkyl ist und

55 wenn R₁ und/oder R₂ C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochene C₆-C₂₄-Alkyl oder eine Gruppe



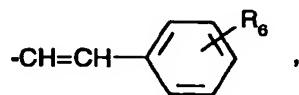
55 sind, Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, CN, Phenyl oder gleich wie R₃ ist.

Unter zur Polyreaktion befähigten reaktiven Gruppen versteht man z.B. zur Polymerisation befähigte Gruppen, wie z.B. Acrylatreste, oder zur Polykondensation befähigte Gruppen, wie z.B. Hydroxy- oder Säurechloridgruppen, oder auch zur Polyaddition befähigte Gruppen, wie z.B. Hydroxy- oder Isocyanatgruppen.

Vorzugsweise bedeutet

R₃OH, SH, NH₂, CHO, NCO, Hydroxyphenyl, -CH=CH₂, -CH=CH-COOR₆, -CH=CH-CN, -O-C(O)-CH=CH₂, -O-C(O)-C(Me)=CH₂,

5



COOR₆, worin R₆

10 Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl ist, oder einen Rest der Formeln



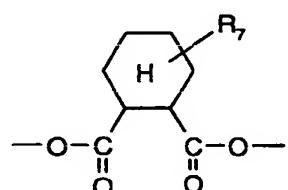
15 oder



20 worin A -O-, -NH- oder -COO- ist, m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen Null und 12 und p und r unabhängig voneinander Null oder bedeuten,

X Methylen, ununterbrochenes oder ein- oder mehrfach durch -O- und/oder -S-, -NH-, Phenyl, -COO-, -CONH-,

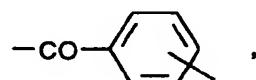
25



30

worin R₇ Wasserstoff oder Methyl ist, unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkylen ist,

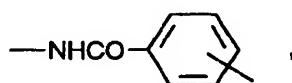
35



40

-Si(Cl)₂-, -Si(OC₂H₅)₂-, -Si(OCOCH₃)₂-, -CH₂-CH(OH)- oder -CH(CN)- und
Z -O-, -NH-, -COO-, Phenyl,

45



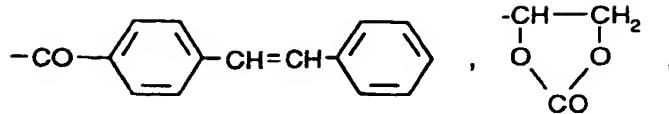
50

-Si(Cl)₂-, -Si(OC₂H₅)₂-, -Si(OCOCH₃)₂-
bedeuten,

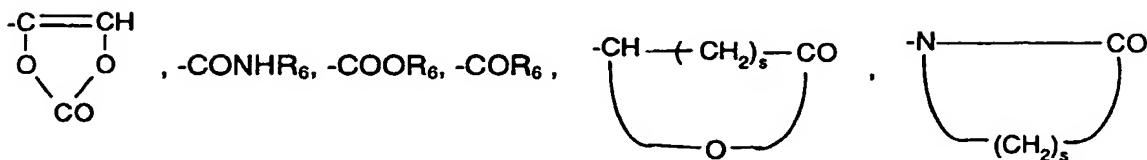
Q -OH, -NH₂, Glycidyl, -CHO, -NCO, -CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -CO-CH=CH₂, -CO-C(CH₃)=CH₂, C₅-C₇-Cycloalkenyl,

55

5



10



15 wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, bedeutet.

Bedeuten etwaige Substituenten Halogen, dann handelt es sich z.B. um Iod, Fluor, Chlor oder Brom, bevorzugt Brom oder Chlor, besonders bevorzugt Chlor;

20 C₁-C₄-Alkyl steht für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl;

C₁-C₆-Alkyl bedeutet beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Hexyl;

C₄-C₂₄-Alkyl bedeutet beispielsweise n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, tert.-Amyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl;

25 C₆-C₁₈-Alkyl bedeutet beispielsweise Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl;

C₆-C₂₄-Alkyl bedeutet beispielsweise Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl oder Tetracosyl; C₁₂-C₁₈-Alkyl bedeutet beispielsweise Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl;

30 R₅ als C₄-C₁₈-Alkyl bedeutet geradkettiges oder, insbesondere bei kürzeren Ketten, verzweigtes Alkyl, wie z.B. tert.-Butyl, n-Pentyl, tert.-Amyl, n-Hexyl, 2,2-Dimethylbutyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl oder Octadecyl.

35 C₅-C₁₀-Cycloalkyl steht z.B. für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Trimethylcyclohexyl, insbesondere für Cyclohexyl.

C₅-C₇-Cycloalkenyl bedeutet beispielsweise mono- oder bicyclisches Cycloalkenyl, wie z.B. Cyclopentenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl.

Einige Beispiele für den Rest -(Y)_p-X-(Z)_r-Q in Formel III sind

40 -(CH₂)₆-OH, -(CH₂)₁₀-OH, -(CH₂)₁₁-OH, -(CH₂)₆-OCO-CH=CH₂, -(CH₂)₆-OCO-C(CH₃)=CH₂,

-(CH₂)₁₀-OCO-CH=CH₂, -(CH₂)₁₀-OCO-C(CH₃)=CH₂, -(CH₂)₁₁-OCO-CH=CH₂, -(CH₂)₁₁-OCO-C(CH₃)=CH₂,

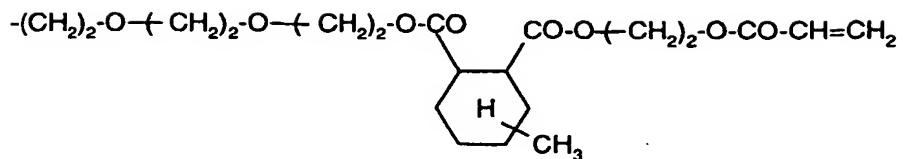
45 -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-OH

50 -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-CO-CH=CH₂

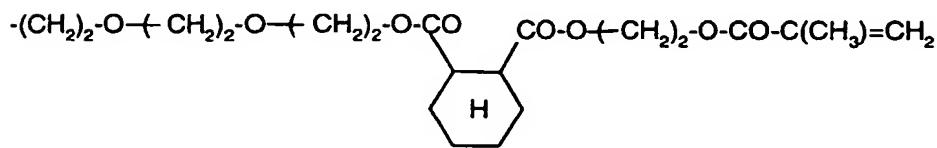
-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-CO-C(CH₃)=CH₂

55

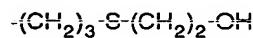
5



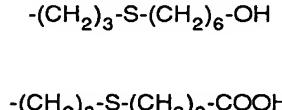
10



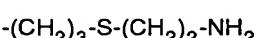
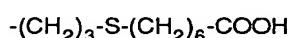
15



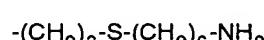
20



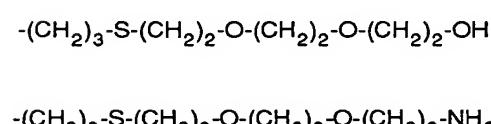
25



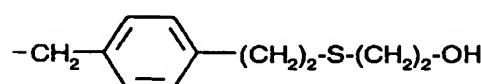
30



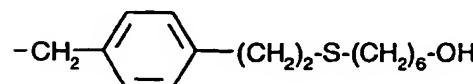
35



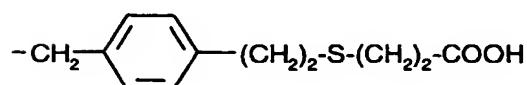
40



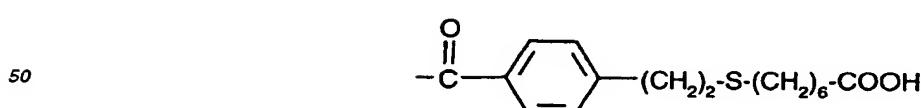
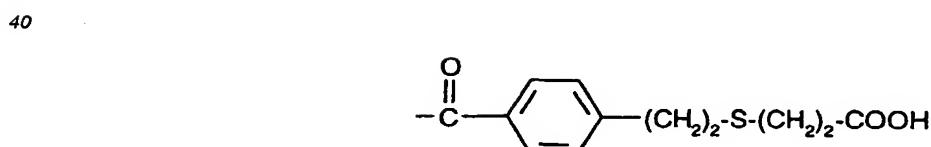
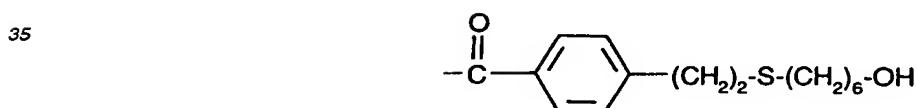
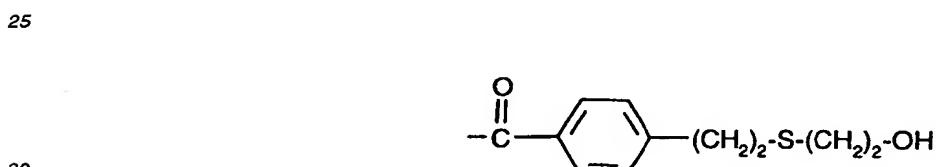
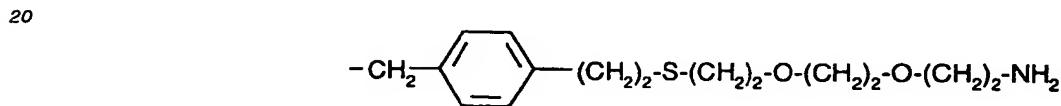
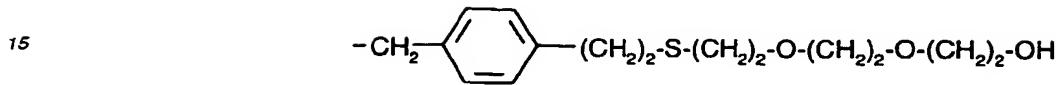
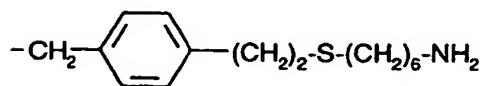
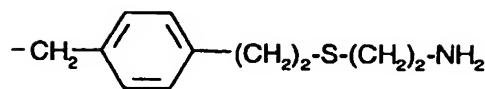
45



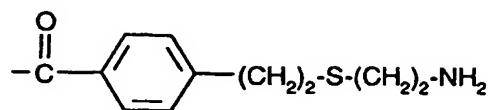
50



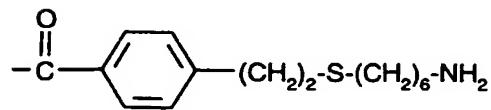
55



5

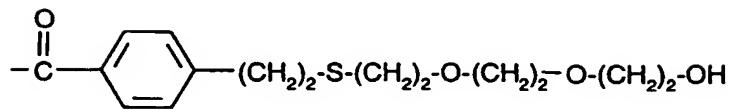


10



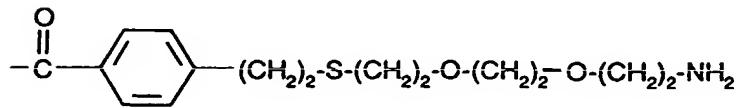
15

20

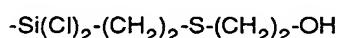


25

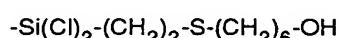
30



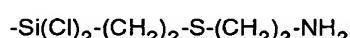
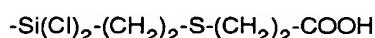
35



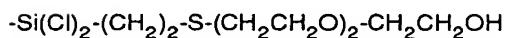
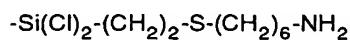
40



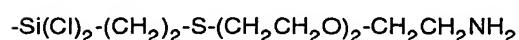
45



50



55



$$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$$

5 -Si(OC₂H₅)₂-(CH₂)₂-S-(CH₂)₆-OH

$$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$$

10 $\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_6\text{-COOH}$

$$-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$$

15 -Si(OC2H5)2-(CH2)2-S-(CH2)6-NH2

20 -Si(OC₂H₅)₂-(CH₂)₂-S-(CH₂CH₂O)₂-CH₂CH₂OH

$$\text{-Si(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{-}(\text{CH}_2\text{)}_2\text{-S-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$$

25 -Si(OCOCH3)2-(CH2)2-S-(CH2)2-OH

$$-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2-\text{(CH}_2)_2-\text{S-}(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$$

30 -Si(OCOCH2)2-(CH2)2-S-(CH2)2-COOH

$$\text{-Si(OCOCH}_3)_2\text{-}(\text{CH}_2)_2\text{-S-(CH}_2)_6\text{-COOH}$$

$$\text{-Si(OCOCH}_3\text{)}_2\text{-}(\text{CH}_2\text{)}_2\text{-S-}(\text{CH}_2\text{)}_2\text{-NH-}$$

40 -Si(OCOCH₃)₃-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-NH

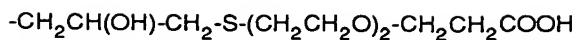
$$-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2-\text{-(CH}_2\text{)}_3-\text{S-}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$$

45 -Si(OCOCH3)-[CH2]-S-(CH2CH2O)-CH2CH2NH

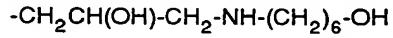
$$\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_n\text{-COOH}$$

$$\text{-CH}_2\text{CH(OH)-CH}_2\text{-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-OH}$$

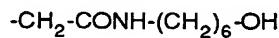
$$\text{--CH}_2\text{--CH(OH)--CH}_2\text{--S--(CH}_2\text{--CH}_2\text{--O)}_n\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$$



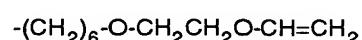
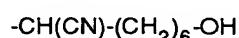
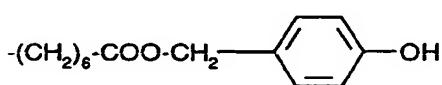
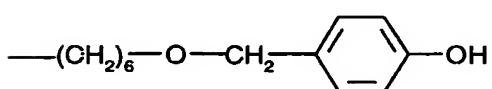
5 -CH₂CH(OH)-CH₂-NH-(CH₂)₆-COOH



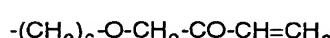
10 -CH₂CH(OH)-CH₂-NH-(CH₂CH₂O)₂-CH₂CH₂OH



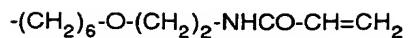
-CH₂-CONH-(CH₂)₆-COOH



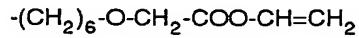
45 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$



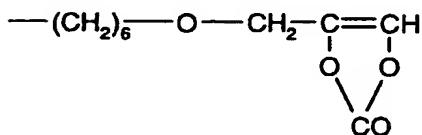
55 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$



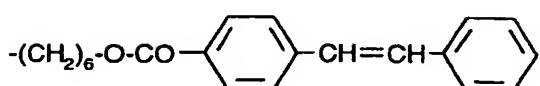
5



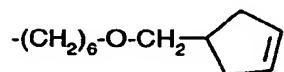
10



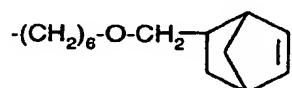
15



20



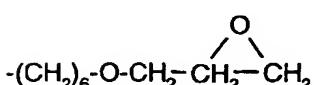
25



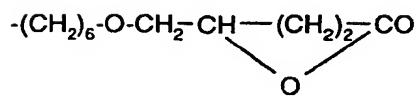
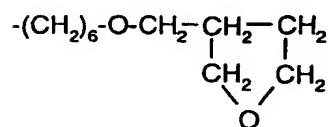
30



35

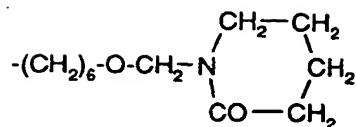


40



55

5



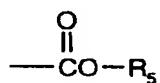
10

Von besonderem Interesse sind die erfindungsgemässen Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_3 und R_4 in Parastellung stehen.

Bevorzugt werden erfindungsgemäss Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und R_2 Wasserstoff sind und R_4 direkt oder über O am Benzolring gebundenes $C_6\text{-C}_{18}$ -Alkyl oder eine Gruppe $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_3$ bedeutet, worin x 1, 2 oder 3 ist.

Ebenfalls bevorzugt werden erfindungsgemäss Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin mindestens einer der Reste R_1 und R_2 $C_{12}\text{-C}_{18}$ -Alkyl, eine Gruppe $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_3$, worin x die oben angegebene Bedeutung hat oder eine Gruppe der Formel

20



25 bedeutet,

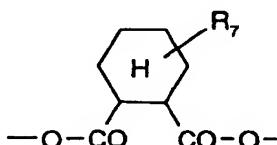
R_3 die oben angegebene Bedeutung hat und
 R_4 Wasserstoff oder die gleiche Bedeutung wie R_3 hat.

30 R_3 bedeutet besonders vorzugsweise OH , NH_2 oder einen Rest der Formel

35 worin

X ununterbrochenes oder 1, 2 oder 3 Mal durch O und/oder einmal durch $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$,

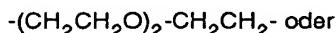
40

45 unterbrochenes $C_4\text{-C}_{12}$ -Alkylen ist,

r und R_7 die oben angegebene Bedeutung haben, und

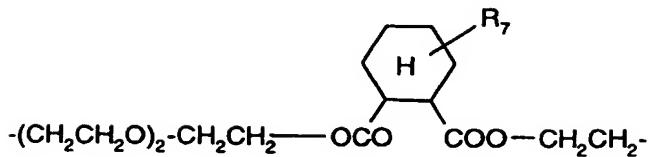
Q $-\text{OH}$; $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ bedeutet.

50 X bedeutet vorzugsweise $-(\text{CH}_2)_q-$, wobei q eine ganze Zahl zwischen 6 und 12 wie 6, 7, 8, 9, 10, 11 oder 12 sein kann,



55

5

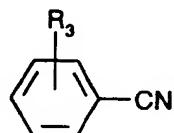


Die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrole stellt man bevorzugt durch Umsetzung eines Bernsteinsäureesters mit einem Nitril her, indem man (Schritt a) einen unsymmetrischen oder symmetrischen Bernsteinsäure-dialkyl- oder

10 -diaryl-ester, oder einen Bernsteinsäuremonoalkyl-monoaryl-ester oder Bernsteinsäuredicyclohexylester mit einem Ni-

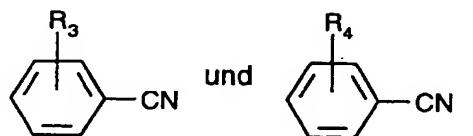
tril der Formel

15



oder mit einer Mischung, bevorzugt einer äquimolaren Mischung, der Nitrile der Formeln

20



25

wobei R_3 und R_4 die gleiche Bedeutung wie oben haben sowie zusätzlich übliche Schutzgruppen für beispielsweise die $-\text{OH}$ -Gruppe oder zur Erzeugung einer $-\text{CHO}$ -Gruppe bedeuten können wie $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkoxy, insbesondere Methoxy, bevorzugt in para-Position, und die 1,3-Dioxan-2-yl-Gruppe, bevorzugt in para-Position, im gewünschten Molverhältnis in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base wie ein Alkalimetall, insbesondere Natrium, Alkalimetallamid wie Natriumamid, Alkalimetallhydrid wie Natriumhydrid, Alkalimetallalkoholat, insbesondere mit einem $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkanol, wie NaOMe , NaO-tert.-amyl , umsetzt, und anschließend das Reaktionsprodukt hydrolysiert und ge-

30

wünschtenfalls das gewünschte Produkt isoliert.

35

Gewünschtenfalls kann man in einem Schritt (b) die so erhaltenen Diketopyrrolopyrrole der Formel I, in denen R_1 und R_2 für Wasserstoff stehen, mit (b1) einem Dicarbonat der Formel XI,

40



45

im gewünschten Molverhältnis umsetzen, oder (b2) im gewünschten Molverhältnis mit einer Halogenverbindung der Formel XII, $\text{R}_1\text{-Hal}$, worin R_1 $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ -Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ -Alkyl ist, um-
setzen, oder (b3) im gewünschten Molverhältnis mit einer Halogenverbindung wie $\text{Hal-(CH}_2\text{)}_m\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_3$, oder $\text{Hal-(Y)}_p\text{-X-(Z)}_r\text{-Q}$, umsetzen, worin m, n, p, r, Y, X, Q und Z die gleiche Bedeutung wie oben haben und Hal für Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere für Chlor oder Brom steht.

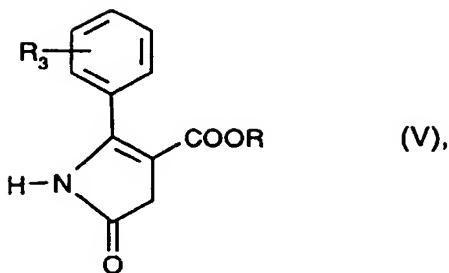
50

Des weiteren kann man in einem dritten Schritt (c) direkt vor oder nach Schritt (b) gewünschtenfalls Diketopyrrolopyrrole der Formel I, in denen R_3 und/oder R_4 Schutzgruppen sind, bevorzugt die Methoxygruppe oder die 1,3-Dioxan-2-yl-Gruppe, in üblicher Weise, beispielsweise durch Hydrolyse, zum entsprechenden gewünschten Zielmolekül um-
setzen. So kann man beispielsweise die Methoxygruppe in die $-\text{OH}$ -Gruppe und die 1,3-Dioxan-2-yl-Gruppe in eine $-\text{CHO}$ -Gruppe nach bekannten Methoden umwandeln.

55

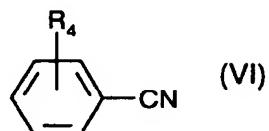
Die Wahl der Reaktionsparameter kann man beispielsweise analog zu dem in der US 4,579,949 beschriebenen Verfahren vornehmen, so daß sich nähere Angaben hierzu erübrigen.

Des weiteren kann man in einer bevorzugten Ausführungsform die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten, z.B. durch Umsetzung eines Pyrrolinons der Formel



worin R z.B. C₁-C₄-Alkyl ist, mit einem Nitril der Formel

15



wobei R₃ und R₄ die oben angegebene Bedeutung haben, in Analogie zu dem im US-Patent 4 778 899 beschriebenen Verfahren, herstellen.

25 Pyrrolinone der Formel V erhält man üblicherweise nach an sich bekannten Methoden, z.B. durch Cyclisierung einer Verbindung der Formel

30

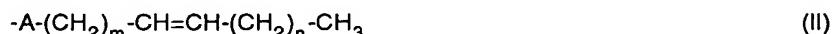


worin R₃ und R die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Ammoniumsalz, wie z.B. im US-Patent 4 778 899 beschrieben.

40 Die Verbindungen der Formel VII sowie die Nitrile der Formel VI sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

45 Nitrile der Formel VI worin R₄ über O oder S gebundenes, ununterbrochenes oder durch O oder S unterbrochenes C₄-C₂₄-Alkyl bedeutet, können z.B. aus Hydroxybenzonitril durch Umsetzung mit einer Halogenverbindung der Formel R₄-Hal nach bekannten Methoden erhalten werden. In analoger Weise können Verbindungen der Formel VII, worin R₃ eine Gruppe

45



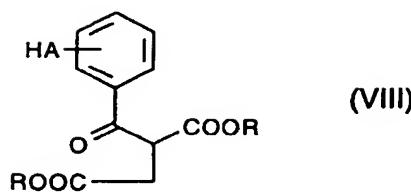
oder

50



55 bedeutet, durch Umsetzung eines Diesters der Formel

5



worin A und R die oben angegebene Bedeutung haben, mit einer Halogenverbindung der Formel

10



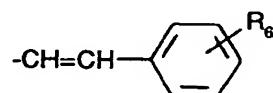
15 oder



20 erhalten werden, wobei es sich bei den Verbindungen der Formeln VIII, IX und X um bekannte oder für den Fachmann jedenfalls leicht zugängliche Substanzen handelt. Hal bedeutet Halogen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod, bevorzugt Chlor oder Brom, besonders bevorzugt Chlor.

Erfindungsgemäße Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und R_2 Wasserstoff und R_3 gegebenenfalls auch $\text{R}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}_6$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN}$ oder

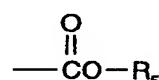
25



30 bedeuten, kann man in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ebenfalls nach bekannten Methoden, z.B. nach R.F. Heck, Organic Reactions, 27, 345 (1982) aus Diketopyrrolopyrrolen der Formel I, worin R_1 und R_2 Wasserstoff und R_3 bzw. R_4 Halogen bedeuten, herstellen.

Erfindungsgemäße Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und/oder R_2 eine Gruppe

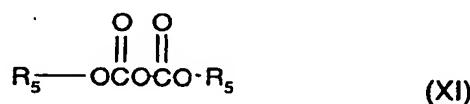
35



40

bedeuten, können beispielsweise in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nach an sich bekannten Verfahren, wie z.B. in EP-A 0 648 770 beschrieben, durch Umsetzung entsprechender Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten, im gewünschten Molverhältnis mit einem Dicarbonat der Formel

45



50

erhalten werden.

Dicarbonate der Formel XI sind bekannt und/oder nach bekannten Methoden zugängliche Verbindungen.

Erfindungsgemäße Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und/oder R_2 $\text{C}_{12}-\text{C}_{24}$ -Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes C_6-C_{24} -Alkyl bedeuten, können in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform nach an sich bekannten Methoden durch Umsetzung entsprechender Diketopyrrolopyrrole der Formel I, worin R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten, im gewünschten Molverhältnis mit einer Halogenverbindung der Formel

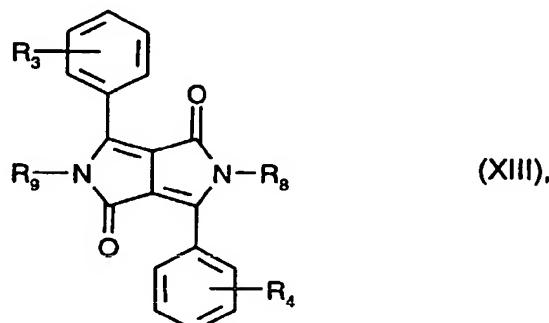
R₁-Hal

(XII),

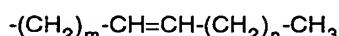
5 worin R₁ C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes C₆-C₂₄-Alkyl ist, erhalten werden.Wird beispielsweise 1 Moläquivalent der Verbindung der Formel XI oder XII eingesetzt, so erhält man üblicherweise ein DPP der Formel I, worin R₂ Wasserstoff bedeutet, werden beispielsweise 2 Moläquivalente eingesetzt, dann erhält man im allgemeinen ein DPP-Derivat, in dem die Reste R₁ und R₂ gleich sind.10 Bedeutet R₃ in erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrolen dieses Typs eine Gruppe der Formeln II oder III, so kann diese Gruppierung durch Umsetzung mit Halogenverbindungen der Formeln IX bzw. X, in Anlehnung an die oben im Zusammenhang mit der Herstellung der Verbindungen der Formel VII beschriebenen Methode, vor oder bevorzugt nach der Umsetzung mit dem Dicarbonat, eingeführt werden.15 In analoger Weise können durch Umsetzung von Diketopyrrolopyrrolen der Formel I, worin R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten, im gewünschten Molverhältnis mit Halogenverbindungen der Formeln IX und X, auch Diketopyrrolopyrrole der Formel

15

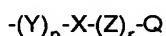
20



25

30 worin R₈ eine Gruppe

35 oder

40 bedeutet und R₉ Wasserstoff oder R₈ ist, und R₃, R₄, X, Y, Z, Q, m, n, p und r die oben angegebene Bedeutung haben, hergestellt werden.

Die Diketopyrrolopyrrole der Formel XIII, die insbesondere zur Herstellung mehrfach vernetzter Polymere geeignet sind, bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

45 Die erfindungsgemäßen DPP-Verbindungen kann man dank ihrer reaktiven Gruppen sehr gut zur Herstellung oder Modifizierung von Polymeren verwenden. Die so hergestellten oder modifizierten farbigen Polymere weisen unerwartet interessante Farbeffekte und, je nach der Menge der eingesetzten DPP-Verbindung, verschiedenartigste Nuancen auf, die von jenen der entsprechenden DPP-Pigmente, die keine zu Polyreaktionen befähigten Gruppen besitzen, völlig abweichen können.

50 Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung oder Modifizierung von Polymeren durch Polyreaktion oder polymeranaloge Reaktion, indem man ein Diketopyrrolopyrrol der Formel I, gewünschtenfalls in Gegenwart eines üblichen, z.B. mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung tragenden Comonomeren oder eines polyreaktionsfähige Gruppen tragenden Polymeren, polymerisiert.

55 In einer bevorzugten Ausführungsform kann man gefärbte (Co-)Polymere herstellen, indem man eine Mischung aus erfindungsgemäßen DPP-Monomeren und weiteren, üblichen und geeigneten Monomeren in flüssiger Phase wie in Schmelze, Lösung, Suspension und Emulsion zur Polyreaktion bringt.

Die Herstellung dieser neuen DPP-Polymeren erfolgt üblicherweise nach allgemein bekannten Methoden, beispielsweise entweder durch eine Polyreaktion, d.h. durch Polymerisation (thermisch oder photochemisch), Polykon-

densation oder Polyaddition, oder durch eine polymeranaloge Reaktion, d.h. durch Umsetzung der erfindungsgemässen geeignete reaktive Gruppen enthaltenden DPP-Verbindungen mit bereits vorliegenden Polymeren, die selbst reaktionsfähige Gruppen aufweisen (Pfropfung).

Nach bisherigen Beobachtungen kann man mit den erfindungsgemässen DPP-Verbindungen (DPP-Monomeren)

5 alle bekannten Polyreaktionen durchführen. So können z.B. aus DPP-Monomeren, deren reaktive Gruppen C=C-Bindungen aufweisen, Vinyl-, Allyl-, Vinylester-, Vinylamid-, Vinylacetat- oder Vinylketon-Polymeren, aus monofunktionellen DPP-Monomeren, deren reaktive Gruppen Heteroatome enthalten, Polyaldehyde, Polyisocyanate, Polyepoxide, Polyether, Polyacetone oder Polylactame, aus bifunktionellen DPP-Monomeren, deren reaktive Gruppen Heteroatome enthalten, via Polykondensation Polyester, Polyamide, Polyimide oder Polycarbonate und via Polyaddition, Polyepoxide, Polyurethane oder Polyimide hergestellt werden, wobei es sich bei der Polymerisation um radikalische, kationische oder anionische Polymerisation, Coordinationspolymerisation oder Gruppentransferpolymerisation handeln kann. Beispiele für die Herstellung von DPP-Polymeren ausgehend von erfindungsgemässen DPP-Monomeren sind:

Polymerisation: DPP-Polyacrylate durch radikalische thermische Polymerisation von DPP Acrylaten; DPP-Polyacrylate durch radikalische Photopolymerisation von DPP-Acrylaten.

15 Polykondensation: DPP-Polyester aus DPP-Diolen und Disäurechloriden; DPP-Polycarbonate aus DPP-Diolen und Phosgen.

Polyaddition: DPP-Polyurethane aus DPP-Diolen und Diisocyanaten; DPP-Polyepoxide aus DPP-Epoxiden und Aminen

20 Polymeranaloge Reaktion: Umsetzung eines DPP-Alkohols mit einem aus Styrol und Maleinsäureanhydrid hergestellten und demnach Anhydridgruppen aufweisenden Polymer zu einem DPP-Mono- oder -diestergruppen enthaltenden Polymer.

25 Gegebenenfalls enthalten die neuen DPP-Polymeren auch Additive, wie Lichtschutzmittel, Antioxidantien und UV-Absorber, die während oder nach der eigentlichen Polyreaktion zugegeben werden können, z.B. auch bei der Verarbeitung der Polymeren (Extrusion). Diese Additive können auch selbst polyreaktionsfähige reaktive Gruppen aufweisen und in diesem Fall zusammen mit den DPP-Monomeren copolymerisiert werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten DPP-Polymeren, worunter im folgenden auch Copolymeren, hergestellt aus erfindungsgemäßen DPP-Monomeren und anderen, üblichen Monomeren, zu verstehen sind, eignen sich vorteilhaft für viele Zwecke wie zur Einfärbung von hochmolekularen organischen Materialien wie Biopolymeren, Kunststoffen, inklusive Fasern, Gläsern, keramischen Produkten, für Zubereitungen in der dekorativen Kosmetik, zur Herstellung von Tinten, Druckfarben, Lacken, insbesondere Automobillacken und Photolacken, photo- und elektroleitenden Polymeren, fluoreszierenden Aufhellern, Photozellen-Aggregaten, gefärbten Photoresists und Dispersionsfarben, des weiteren kann man die erfindungsgemäßen Diketopyrrolopyrrole im biomedizinischen Anwendungsbereich einsetzen wie zur Herstellung von Diagnostika sowie auf den Gebieten Impact- und Non-Impact-Printing und Photo/Repro allgemein.

Beispiele geeigneter hochmolekularer organischer Materialien, die mit den erfindungsgemäßen DPP-Polymeren

35 gefärbt werden können, sind Vinylpolymere wie Polystyrol, Poly- α -methylstyrol, Poly-p-methylstyrol, Poly-p-hydroxystyrol, Poly-p-hydroxyphenylstyrol, Polymethylmethacrylat und Polyacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylverbindungen, Polymethylmaleat, Polyacrylnitril, Polymethacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinyl-fluorid, Polyvinyliden-chlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylacetat, Polymethylvinylether und Polybutylvinylether; von Maleinimid und/oder

40 Maleinanhydrid abgeleitete Polymere wie Copolymeren von Maleinanhydrid mit Styrol; Polyvinylpyrrolidon; ABS; ASA; Polyamide; Polyimide; Polyamidimide; Polysulfone; Polyethersulfone; Polyphenylenoxide; Polyurethane; Polyharnstoffe; Polycarbonate; Polyarylene; Polyarylsulfide; Polyepoxide; Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen; Poly-

alkadiene; Biopolymere und deren Derivate wie Cellulose, Celluloseether und -ester wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat und Cellulosebutyrat, Stärke, Chitin, Chitosan, Gelatine, Zein; natürliche Harze; Kunstharze wie Al-

45 kydharze, Acrylharze, Phenolharze, Epoxidharze, Aminoformaldehydharze wie Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze; Gummi; Casein; Silikon und Silikonharze; Kautschuk, Chlorkautschuk; des weiteren Polymere, die beispielsweise als Bindemittel in Lacken verwendet werden wie Novolacke abgeleitet von C1-C6-Aldehyden wie Formaldehyd und Acetaldehyd und einem zweikernigen oder einkernigen, vorzugsweise einkernigen Phenol, das gewünschtenfalls mit einer oder zwei C₁-C₆-Alkylgruppen, einem oder zwei Halogenatomen oder einem Phenylring substituiert ist wie

50 o-, m- oder p-Kresol, Xylool, p-tert.-Butylphenol, o-, m- oder p-Nonylphenol, p-Chlorphenol oder p-Phenylphenol, oder einer Verbindung mit mehr als einer phenolischen Gruppe wie Resorcin, Bis-(4-hydroxyphenyl)methan oder 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan; sowie geeignete Mischungen der genannten Materialien.

Besonders bevorzugte hochmolekulare organische Materialien, insbesondere zur Herstellung eines Lackes, einer Druckfarbe oder Tinte, sind beispielsweise Celluloseether und -ester, wie Ethylcellulose, Nitrocellulose, Celluloseacetat und Cellulosebutyrat, natürliche Harze oder Kunstharze (Polymerisations- oder Kondensationsharze) wie Aminoplaste,

55 insbesondere Harnstoff- und Melamin-Formaldehydharze, Alkydharze, Phenoplaste, Polycarbonate, Polyolefine, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyamide, Polyurethane, Polyester, ABS, ASA, Polyphenylenoxide, Gummi, Casein, Silikon und Silikonharze sowie deren mögliche Mischungen untereinander.

Man kann auch hochmolekulare organische Materialien in gelöster Form als Filmbildner einsetzen wie Leinölfirnis,

Nitrocellulose, Alkydharze, Phenolharze, Melamin- und Harnstoff/Formaldehydharze sowie Acrylharze.

Die genannten hochmolekularen organischen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen z.B. als Granulat, plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Lösungen, insbesondere zur Herstellung von Spinnlösungen, Lacken, Anstrichstoffen, Tinten oder Druckfarben, vorliegen.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform verwendet man die erfindungsgemäßen DPP-Polymeren zum Massefärben von Polyvinylchlorid, Polyamiden und insbesondere Polyolefinen wie Polyethylen und Polypropylen sowie zur Herstellung von Lacken, inklusive Pulverlacken, Tinten, Druckfarben und Anstrichfarben.

Als Beispiele für bevorzugte Bindemittel für Lacksysteme seien Alkyd/Melaminharzlacke, Acryl/Melaminharzlacke, 10 Celluloseacetat/Cellulosebutyryatlacke und Zweikomponentenlacke auf Basis mit Polyisocyanat vernetzbarer Acrylharze genannt.

Nach bisherigen Beobachtungen kann man die erfindungsgemäßen DPP-Polymeren in jeder gewünschten Menge in Abhängigkeit vom Verwendungszweck dem zu färbenden Material zugeben. Beispielsweise kann man bei hochmolekularen organischen Materialien die erfindungsgemäßen zusammengesetzten Pigmente in einer Menge im Bereich von 0,01 bis 40, bevorzugt von 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gefärbten hochmolekularen 15 organischen Materials, einsetzen.

Die Einfärbung der hochmolekularen organischen Materialien mit den erfindungsgemäßen DPP-Polymeren erfolgt in der Regel dergestalt, daß man die erfindungsgemäßen DPP-Polymeren, gewünschtenfalls in Form von Masterbatches, den hochmolekularen organischen Materialien unter Verwendung üblicher hierzu geeigneter Vorrichtungen wie Extruder, Walzwerke, Misch- oder Mahlapparaturen zumischt. Das so behandelte Material wird im allgemeinen hierauf 20 nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Gießen, Extrudieren oder Spritzgießen in die gewünschte endgültige Form gebracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform kann man die erfindungsgemäßen DPP-Monomeren zusammen mit anderen Monomeren, insbesondere solchen, die üblicherweise zur Herstellung der bereits weiter oben genannten Polymere eingesetzt werden, in einem Extruder zur Polyreaktion bringen (reactive extrusion, analog zu beispielsweise dem in der EP-A 337 951 beschriebenen Verfahren). So hergestellte Copolymeren weisen üblicherweise die gleiche Anwendungsbreite auf wie die bislang genannten Blends aus erfindungsgemäßen DPP-Polymeren und hochmolekularen 25 organischen Materialien.

Zur Herstellung nicht starrer Formlinge oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit kann man den hochmolekularen Substanzen vor der Verformung sogenannte Weichmacher zusetzen. Weichmacher können beispielsweise sein: Ester 30 der Phosphorsäure, Phthalsäure und Sebazinsäure. Die Weichmacher können vor, während oder nach dem Einfärben der hochmolekularen Substanzen mit den erfindungsgemäßen DPP-Polymeren zugesetzt werden.

Zur Erzielung verschiedener Farbtöne kann man die erfindungsgemäßen DPP-Polymeren vorteilhaft in Abmischung mit Füllstoffen, transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und/oder Schwarzpigmenten sowie auch herkömmlichen Glanzpigmenten in der gewünschten Menge einsetzen.

35 Zur Herstellung von Lacken, Anstrichstoffen, Tinten und Druckfarben dispergiert oder löst man im allgemeinen die entsprechenden hochmolekularen organischen Substanzen wie Bindemittel, Kunstharsdispersionen etc. und die erfindungsgemäßen DPP-Polymeren, gewünschtenfalls zusammen mit üblichen Zusatzstoffen wie Füllmitteln, Lackhilfsmitteln, Siccativen, Weichmachern und/oder zusätzlichen Pigmenten, in einem gemeinsamen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch. Man kann dabei so verfahren, daß man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere 40 gemeinsam dispergiert oder löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt, oder alles auf einmal zugibt.

Bei der Applikation im Druck kann man alle industrieüblichen Druckverfahren wie Siebdruck, Tiefdruck, Bronzierdruck, Flexodruck und Offsetdruck einsetzen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

45 Herstellung von DPP-Monomeren

Beispiel 1a: Zu 290 ml tert.-Amylalkohol werden unter Stickstoffbegasung 16,6 g Natrium und 0,24 g Sulfobernsteinsäure-bis-2-acetyl-hexylester-Natriumsalz zugegeben. Das Gemisch wird unter leichtem Rühren bei 95-102°C erwärmt. Sobald das Natrium geschmolzen ist, wird die Emulsion während 3 bis 5 Stunden bei 95-102°C kräftig gerührt. 50 Die so erhaltene Lösung versetzt man einerseits mit 64,0 g (0,48 Mol) p-Methoxybenzonitril. Mittels einer Dosierpumpe gibt man bei 105-110°C während 3 Stunden 484,8 g (2,4 Mol) in 24 ml tert.-Amylalkohol gelösten Bernsteinsäure-diisopropylester. Das entstehende Isopropanol wird laufend abdestilliert. Nach beendeter Zudosierung wird das Gemisch noch 2 Stunden bei 105-110°C gehalten, auf 65°C abgekühlt, mit Methanol verdünnt, langsam mit Eisessig neutralisiert und kurz auf Rückflusstemperatur erhitzt. Die erhaltene Pigment-Suspension wird bei ca. 50°C filtriert. 55 Schliesslich wäscht man den Rückstand farblos mit Methanol und Wasser und trocknet ihn bei 80°C im Vakuum. Man erhält mit guter Ausbeute das gewünschte Produkt der Formel

5

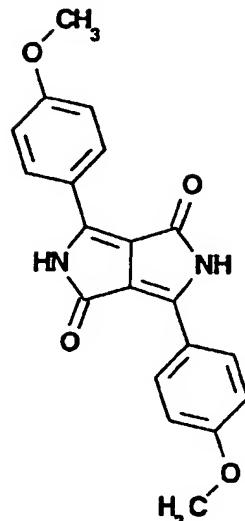
10

15

20

Das NMR-Spectrum in $\text{CDCl}_3/\text{p.a.}$ stimmt mit der Zielstruktur voll überein.

Beispiel 1b: 20,21g (0,060 Mol) des Produktes von Beispiel 1a werden in einem gut mit Stickstoff gespülten Sulfierkolben direkt eingewogen, dann werden 270 ml Dimethylformamid dazugegeben und unter Röhren und Stickstoffzufuhr auf 130-135°C erhitzt. Nach 30 Minuten werden 12,44 g (0,090 Mol) Kaliumcarbonat (bei 250°C getrocknet) zugegeben. In die dunkelviolette Suspension werden 15,18 g (0,090 Mol) in 30 ml Dimethylformamid gelöstes 1-(2-Bromo-ethoxy)-2-ethoxy-ethan innert 15 Minuten zugetropft. Die entstandene dunkelbraune Suspension wird 4½ Stunden bei 130-135°C gerührt, dann auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht weitergerührt. Danach wird filtriert und der Filterrück-stand wird mit Dimethylformamid gewaschen. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer bis auf etwa 150 ml eingeengt. Das Produkt kristallisiert aus und wird aus 200 ml Ethanol umkristallisiert und bei 40-50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Man erhält 8,42 g (30% d.Th.) des Produktes der Formel



35

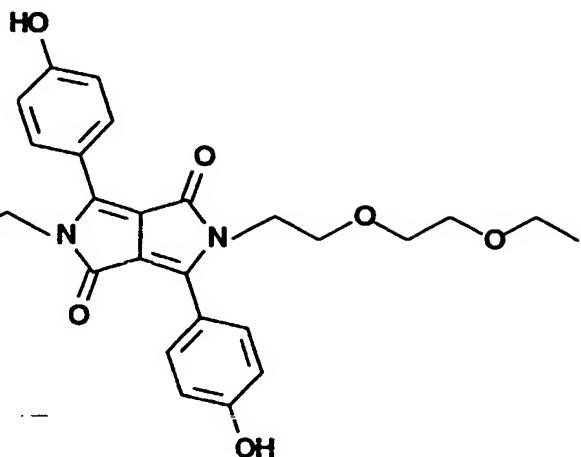
40

45

50

Das NMR-Spectrum in $\text{CDCl}_3/\text{p.a.}$ stimmt mit der Zielstruktur voll überein.

Beispiel 1c: Bor-Tribromid (36 ml, 0,060 Mol) in CH_2Cl_2 (50 ml) werden langsam zu einer Lösung des Produktes von Beispiel 1b (5 g, 0,010 Mol) in CH_2Cl_2 (50 ml) bei -78°C beigegeben. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und während 24 Stunden gerührt. Wasser (50 ml) wird langsam zur Lösung beigegeben. Die resultierende Mischung wird mit Dichlormethan extrahiert (3x60 ml). Die kombinierte organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und konzentriert. Das Rohprodukt wird aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert. Man erhält 3,9 g des Produktes der Formel



20 Das NMR-Spectrum in $\text{CDCl}_3/\text{p.a.}$ stimmt mit der Zielstruktur voll überein.

Beispiel 2: 19,55 g (0,04 Mol) des Produktes von Beispiel 1c, 0,04 g (2×10^{-4} Mol) Phenothiazin als Katalysator und 380 ml Dichlorethan werden unter Stickstoff in einem Sulfierkolben vorgelegt und zum Rückfluss geheizt. Der trüben Lösung werden innert etwa 30 Minuten unter Rückfluss (80°C) und Rühren 14,48 g (0,16 Mol) Acrylsäurechlorid zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird mit 20 ml Dichlorethan nachgespült. Die Lösung wird 7 Stunden am Rückfluss gerührt, anschliessend auf Raumtemperatur und über Nacht stehen gelassen. Die orangerote, ganz leicht trübe Lösung wird im Scheidetrichter 5 Mal mit 100 ml 5%iger Natronlauge und 2 Mal mit deionisiertem Wasser gewaschen und mit $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Rotationsverdampfer vollständig eingeengt. Das zurückgebliebene rote Öl erstarrt über Nacht zu einer festen Masse, die aus Ethanol umkristallisiert wird. Man erhält 23,1 g (96,7% d.Th.) eines kristallinen Produktes der Formel

30

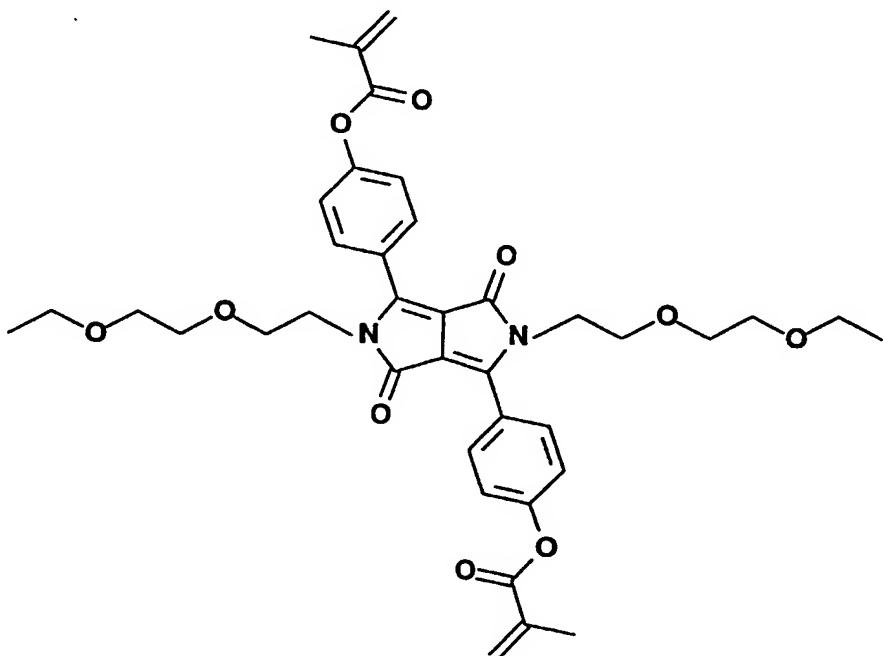
35

40

45

50

55



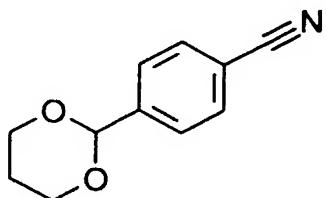
Das NMR-Spectrum in $\text{CDCl}_3/\text{p.a.}$ stimmt mit der Zielstruktur voll überein

Beispiel 3a: In einem Sulfierkolben mit Rührer und Dean-Stark-Abscheider mit Kondensator werden 53 g (0,40 Mol) 4-Cyanobenzaldehyd, 34,5 ml (0,48 Mol) 1,3-Propandiol, 9,19 g (0,048 Mol) Tosyl-Säure und 1 l Benzol vorgelegt.

Die Mischung wird unter Rückfluss während 5 Stunden gerührt. Während dieser Zeit werden ca. 7 ml Wasser im Abscheider abgeschieden. Das resultierende Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur abgekühlt und extrahiert, einmal mit einer 2%igen Natrium-Hydrogen-Carbonat-Lösung (2x 500 ml) und dann mit H₂O dest. (2x 500 ml). Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt und das feste Produkt unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhält 68,2 g (90,1% d.Th.) einer weissen Verbindung der Formel

5 unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhält 68,2 g (90,1% d.Th.) einer weissen Verbindung der Formel

10



15

mit einem Schmelzpunkt von 108 - 109°C.

20

Analyse :	C	H	N
berechnet :	69,83%	5,86%	7,40%
gefunden :	69,88%	5,87%	7,10%

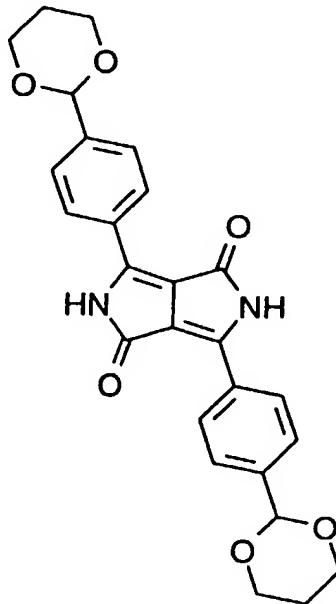
25 Beispiel 3b: Eine Mischung aus 6,90 g (0,3 Mol) Natrium und 600 ml tert.-Amylalkohol wird unter Stickstoff gerührt und auf 100°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur ist das Natrium geschmolzen. Nach weiterem Rühren während 16

Stunden wird eine klare Lösung erhalten. 37,8 g (0,2 Mol) des Produktes von Beispiel 3a werden dazugegeben und anschliessend 20,2 g (0,1 Mol) Bernsteinsäurediisopropylester. Die Reaktion läuft während weiteren 28 Stunden bei

derselben Temperatur weiter. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und in eine Mischung bestehend aus 45 ml Essigsäure und 1400 ml Methanol eingegossen. Das Produkt (feine Kristalle) wird durch Filtration isoliert, zuerst mit Methanol und dann mit Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 80°C getrocknet.

30 Man erhält 18,0 g (39% d.Th.) eines dunkelroten Produktes der Formel

35



40

45

50

55

Analyse :	C	H	N
berechnet :	67,82%	5,25%	6,08%

(fortgesetzt)

Analyse :	C	H	N
gefunden :	67,71%	5,29%	6,07%

5

Beispiel 3c: Eine Suspension bestehend aus 6,70 g (0,0145 Mol) des Produktes von Beispiel 3b, 300 ml (0,6 Mol) einer wässrigen 2M-Salzsäure-Lösung und 350 ml Tetrahydrofuran wird während 70 Stunden unter Rückfluss gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Das dunkelrote Produkt wird durch Filtration isoliert, mit Methanol und Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 60°C getrocknet. Man erhält 4,86 g (97% d.Th.) eines Produktes der Formel

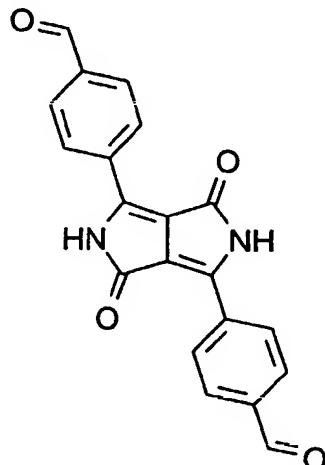
10

15

20

25

30



Analyse	C	H	N
berechnet :	69,76%	3,51%	8,14%
gefunden :	68,58%	3,66%	8,09%

35

Beispiel 4: Eine Reaktionsmischung bestehend aus 4,14 g (0,012 Mol) des Produktes von Beispiel 3c, 0,85 g (0,0068 Mol) 4-Dimethylaminopyridin und 13,8 g (0,063 Mol) Di-tert-butyl-dicarbonat in 250 ml Tetrahydrofuran wird während 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Weitere 5,2 g (0,024 Mol) Di-tert-butyl-dicarbonat werden dazugegeben und die Reaktionsmischung während weiteren 5 Stunden weitergerührt. Das Lösungsmittel wird bei reduziertem Druck verdampft. Der feuchte Rückstand wird mit 25 ml Methanol vermischt, während 30 Minuten gerührt, filtriert, mit mehr Methanol gespült und schliesslich unter Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhält mit guter Ausbeute ein orangefarbiges kristallines Produkt der Formel

40

45

50

55

5

10

15

20

25

30

35

B) Applikation

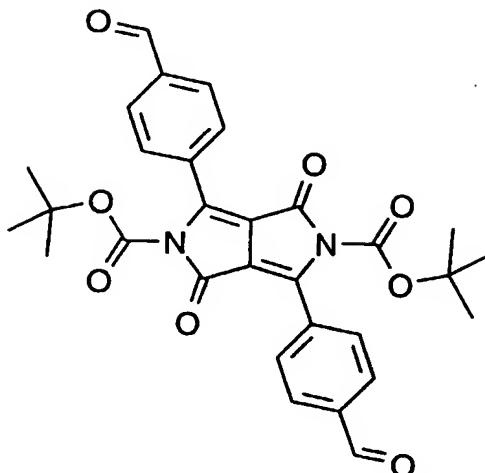
Mit einem Erichsen Ziehdreieck werden ca. 100 μm dicke Filme auf Glas gezogen, die anschliessend mit Hilfe einer Hoenle-UV-Lampe aus einer Distanz von 20 cm und Einstellung auf 60% belichtet werden.

Nach einer Belichtungszeit von 30 Minuten ist das DPP-Bisacrylat in dieser Formulierung in Dimethylformamid vollkommen unlöslich, was auf eine vollständige Vernetzung hinweist.

45

Patentansprüche**1. 1,4-Diketopyrrolopyrrole der Formel**

50

Herstellung von DPP-Polymeren

Beispiel 5: 5,13 g (0,01 Mol) des Produktes von Beispiel 1c und 60 ml Chlorbenzol werden unter Stickstoff in einem Sulfierkolben vorgelegt und zum leichten Rückfluss aufgeheizt. Bei 129°C werden weitere 30 ml Chlorbenzol dazugegeben. In die leicht trübe Lösung werden bei 130°C 1,68 g (0,01 Mol) Hexamethylendiisocyanat innerhalb von 15 Minuten zugetropft. 40 Minuten nach beendeter Zugabe (und bei unveränderter Temperatur) liegt eine praktisch klare Lösung vor. Nach 75 Minuten Reaktionszeit werden 0,013 g Dimethylcyclohexylamin (1,0 mol-%ige Lösung in Chlorbenzol) als Katalysator zugegeben. Nach weiteren 3/4 Stunden ist die Lösung in eine feine Suspension übergegangen. Es wird über Nacht bei der gleichen Temperatur weitergerührt und anschliessend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die orangerot gefärbte Suspension wird filtriert und das Produkt bei 60-70°C im Vakuum getrocknet. Man erhält 6,3 g (92,5% d.Th.) des gewünschten Polyurethans.

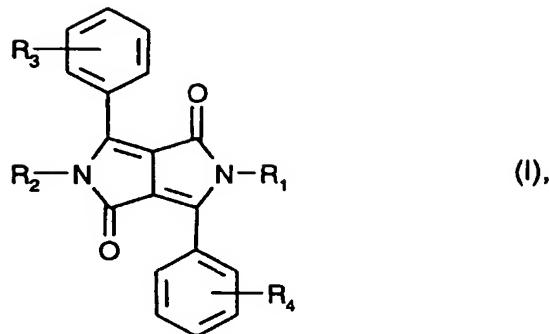
Im IR (KBr Pressling) kann die charakteristische Urethan-Bande bei 2330 cm^{-1} klar erkannt werden.

Beispiel 6: Photohärtung des DPP-Bisacrylat-Monomers

0,80 g des Produktes von Beispiel 2 werden mit 7,2 g Cibatool®SL 5154* (eine Mischung, enthaltend Acrylat-Monomere, CIBA-GEIGY AG) bei ca. 60°C vermischt und die daraus resultierende orange-rote Lösung im Vakuum kurz entgast.

55

*(enthält bereits Photoinitiator & Sensibilisator)



15 worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes C₆-C₂₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel



bedeuten, worin R₅ C₄-C₁₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl ist,
R₃ eine zur Polyreaktion befähigte reaktive Gruppe ist,

25 R₄, wenn R₁ und R₂ Wasserstoff bedeuten, ununterbrochenes oder ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes, direkt oder über O oder S am Benzolring gebundenes C₆-C₂₄-Alkyl ist und
wenn R₁ und/oder R₂ C₁₂-C₂₄-Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes C₆-C₂₄-Alkyl oder
eine Gruppe



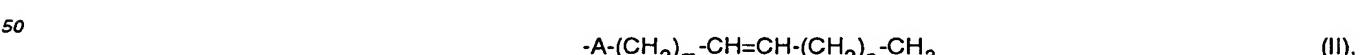
35 sind, Wasserstoff, Halogen, Methyl, Methoxy, CN, Phenyl oder gleich wie R₃ ist.

2. Diketopyrrolopyrrole gemäss Anspruch 1, der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R₃ OH, SH, NH₂, CHO, NCO, Hydroxyphenyl, -CH=CH₂, -CH=CH-COOR₆, -CH=CH-CN, -O-C(O)-CH=CH₂, -O-C(O)-C(Me)=CH₂,

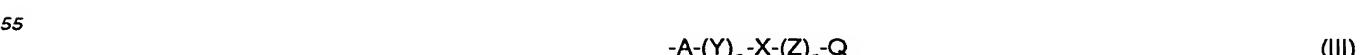


45 COOR₆, worin R₆

Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl ist, oder einen Rest der Formeln



oder



bedeutet, worin A -O-, -NH- oder -COO- ist, m und n unabhängig voneinander eine ganze Zahl zwischen Null und 12 und p und r unabhängig voneinander Null oder 1 bedeuten,

5 X Methylen, ununterbrochenes oder ein- oder mehrfach durch -O- und/oder -S-, -NH-, Phenylen, -COO-, -CONH-,



15 worin R7 Wasserstoff oder Methyl ist, unterbrochenes C2-C18-Alkylen ist,

Y

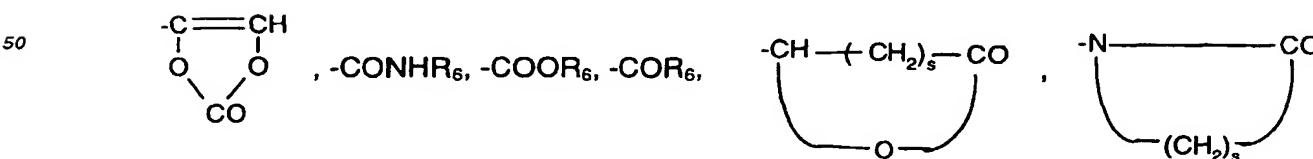
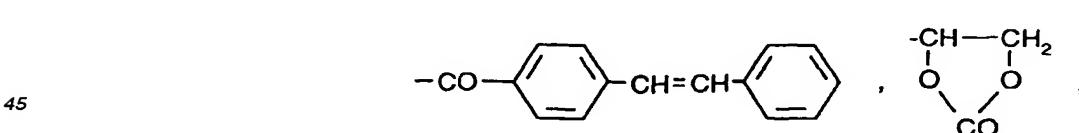


25 -Si(Cl)2-, -Si(OC2H5)2-, -Si(OCOCH3)2-, -CH2-CH(OH)- oder -CH(CN)- und
Z -O-, -NH-, -COO-, Phenylen,



35 -Si(Cl)2-, -Si(OC2H5)2-, -Si(OCOCH3)2-
bedeuten,

40 Q -OH, -NH2, Glycidyl, -CHO, -NCO, -CH=CH2, -C(CH3)=CH2, -CO-CH=CH2, -CO-C(CH3)=CH2, C5-C7-Cycloalkenyl,

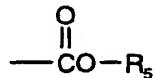


55 wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, bedeutet.

3. Diketopyrrolopyrrole gemäss Anspruch 1, der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R1 und R2 Wasserstoff sind

und R₄ direkt oder über O am Benzolring gebundenes C₆-C₁₈-Alkyl oder eine Gruppe -O(CH₂CH₂O)_xCH₂CH₃ bedeutet, worin x 1, 2 oder 3 ist.

4. Diketopyrrolopyrrole gemäß Anspruch 2, der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Reste R₁ und R₂ C₁₂-C₁₈-Alkyl, eine Gruppe (CH₂CH₂O)_xCH₂CH₃, worin x 1, 2 oder 3 ist, oder eine Gruppe der Formel



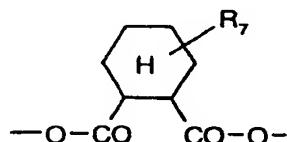
bedeutet,

15 R₃ die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung hat und
R₄ Wasserstoff oder die gleiche Bedeutung wie R₃ hat.

5. Diketopyrrolopyrrole gemäß Anspruch 2, der Formel I, dadurch gekennzeichnet, daß R₃ OH, NH₂ oder einen Rest der Formel

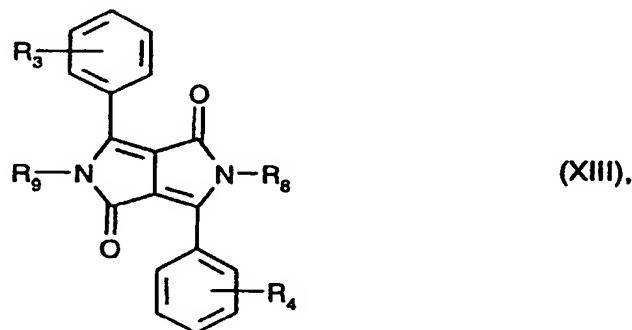


25 bedeutet, worin
X ununterbrochenes oder 1, 2 oder 3 Mal durch O und/oder einmal durch -S-, -NH-,

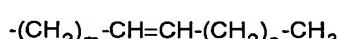


35 unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen ist,
r und R₇ die oben angegebene Bedeutung haben, und
Q -OH; -CH=CH₂; -C(CH₃)=CH₂; -CO-CH=CH₂ oder -CO-C(CH₃)=CH₂ bedeutet.

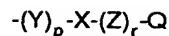
6. Diketopyrrolopyrrole der Formel



worin R₈ eine Gruppe



oder

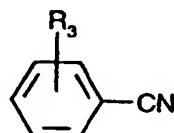


5

bedeutet und R_9 Wasserstoff oder R_8 ist, und R_3 und R_4 die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 1, und X , Y , Z , Q , m , n , p und r die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 haben.

10 7. Verfahren zur Herstellung von Diketopyrrolopyrrolen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 durch Umsetzung eines Bernsteinsäurediesters mit einem Nitril, dadurch gekennzeichnet, daß man (Schritt a) einen unsymmetrischen oder symmetrischen Bernsteinsäure-dialkyl- oder -diaryl-ester, oder einen Bernsteinsäure-monoalkyl-monoaryl-ester oder Bernsteinsäuredicyclohexylester mit einem Nitril der Formel

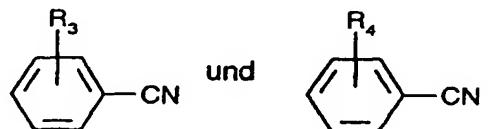
15



20

oder mit einer Mischung, bevorzugt einer äquimolaren Mischung, der Nitrile der Formeln

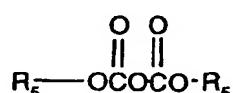
25



30

wobei R_3 und R_4 die gleiche Bedeutung wie oben haben sowie zusätzlich übliche Schutzgruppen bedeuten können, im gewünschten Molverhältnis in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer starken Base umgesetzt, und anschließend das Reaktionsprodukt hydrolysiert und gewünschtenfalls das gewünschte Produkt isoliert, sowie (Schritt b) gewünschtenfalls die erhaltenen Diketopyrrolopyrrole der Formel I, in denen R_1 und R_2 für Wasserstoff stehen, mit (b1) einem Dicarbonat der Formel XI,

35



40

im gewünschten Molverhältnis umgesetzt, oder (b2) im gewünschten Molverhältnis mit einer Halogenverbindung der Formel XII, $R_1\text{-Hal}$, worin R_1 $C_{12}\text{-}C_{24}$ -Alkyl, ein- oder mehrfach durch O oder S unterbrochenes $C_6\text{-}C_{24}$ -Alkyl ist, oder (b3) im gewünschten Molverhältnis mit einer Halogenverbindung $\text{Hal}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ oder $\text{Hal}-(Y)_p-X-(Z)_r-Q$ umgesetzt, worin m , n , p , r , Y , X , Q und Z die gleiche Bedeutung wie in Anspruch 2 haben, und (Schritt c) gewünschtenfalls direkt vor oder nach Schritt b Diketopyrrolopyrrole der Formel I, in denen R_3 und/oder R_4 Schutzgruppen sind, in üblicher Weise zum entsprechenden gewünschten Zielmolekül umgesetzt.

45

8. Verfahren zur Herstellung oder Modifizierung von Polymeren durch Polyreaktion oder polymeranaloge Reaktion, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Diketopyrrolopyrrol der Formel I, gewünschtenfalls in Gegenwart eines Comonomeren oder eines polyreaktionsfähige Gruppen tragenden Polymeren, polymerisiert.

50 9. Verwendung von Diketopyrrolopyrrolen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder hergestellt gemäß Anspruch 7 zur Herstellung von Polymeren durch eine Polyreaktion oder eine polymeranaloge Reaktion.

55 10. Mit Diketopyrrolopyrrolen gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 oder hergestellt gemäß Anspruch 7 hergestellte oder modifizierte Polymere.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 81 0030

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)		
D,A	EP 0 648 770 A (CIBA-GEIGY) * Ansprüche; Beispiele * ---	1-10	C07D487/04 C09B57/00 C08K5/3415		
A	EP 0 656 403 A (CIBA-GEIGY) * ganzes Dokument * ---	1-10			
A	EP 0 563 901 A (ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES) * Ansprüche; Beispiele * ---	1-10			
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 122, no. 25, 19.Juni 1995 Columbus, Ohio, US; abstract no. 314058e, P. EDMAN ET. AL.: "Polarised Light Spectroscopy of Dihydropyrrolopyrroledione in Liquids and Liquid Crystals: Molecular Conformation and Influence by an Anisotropic Environment." Seite 892; Spalte 2; XP002030112 * Zusammenfassung * & J. PHYS. CHEM., , Bd. 99, Nr. 21, Seiten 8504-9, ---	1-10			
P,X	EP 0 704 497 A (CIBA-GEIGY) * Anspruch 1 * -----	1,2,7	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl.6) C07D C09B C08K		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
MÜNCHEN	24.April 1997	Helps, I			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patenfamilie, übereinstimmendes Dokument				